



Espacenet

Bibliographic data: JP 60096549 (A)

SIZING AGENT FOR GLASS FIBER

Publication date: 1985-05-30

Inventor(s): KURISUTO FUTEIBURUTEIUSU; ANNA MARUKUSU; HANSUURURITSUHI BUTSUSHIYUHAU; KURUTO FUINDAIZEN *

Applicant(s): BAYER AG +

Classification:

- **C03C25/10; C03C25/26; C08G18/42; C08J5/08; C08K7/14; C08K9/06; C08L75/00; C08L75/04; (IPC1-7): C03C25/02; C08J5/08**
- **European:** C03C25/26; C08K7/14; C08K9/06

Application number: JP19840208395 19841005

Priority number (s): DE19833336845 19831011

Also published as:

- JP 5007335 (B)
- JP 1799212 (C)
- DE 3336845 (A1)
- CA 1255420 (A1)
- US 4659753 (A)

Cited documents: JP57209856 (A) [View all...](#)

Abstract not available for JP 60096549 (A)

Last updated: 26.04.2011 Worldwide Database 5.7 22: 92p

⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-96549

⑬ Int. Cl. 4

C 03 C 25/02
C 08 J 5/08

識別記号

府内整理番号
Z-8017-4G
7224-4F

⑭ 公開 昭和60年(1985)5月30日

審査請求 未請求 発明の数 5 (全7頁)

⑮ 発明の名称 ガラス織維用サイズ剤

⑯ 特 願 昭59-208395

⑰ 出 願 昭59(1984)10月5日

優先権主張 ⑯ 1983年10月11日 ⑯ 西ドイツ (DE) ⑯ P 3336845.7

⑮ 発明者 クリストフ・ティブル ドイツ連邦共和国デ-5000ケルン50・アウフデムクレンベルク 41
テイウス⑮ 発明者 アンナ・マルクス ドイツ連邦共和国デ-5000ケルン30・ドーレンベーク 46
ハンス・ウルツヒ・⑮ 発明者 ブツシュハウス ドイツ連邦共和国デ-5000ケルン80・モルゲングラーベン
2

⑮ 発明者 クルト・フィンディゼ ドイツ連邦共和国デ-5068オーデンタル・インデアフォン

ルミユーレ 10
⑯ 出願人 バイエル・アクチエン ドイツ連邦共和国レーフエルクーゼン (番地なし)
ゲゼルシャフト

⑮ 代理人 弁理士 小田島 平吉

明　　相　　音

1 発明の名称

ガラス織維用サイズ剤

2 専許請求の範囲

1. 結合剤、フィルム形成剤、および任意に調滑剤、潤滑剤および/または他の常用の添加剤によりなるガラス織維用接着性サイズ剤における、水溶性または水分散性述焉ポリイソシアネートを含有することを特徴とする改良。

2. 上記結合剤がシランまたはシロキサンであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のサイズ剤。

3. 上記結合剤がアミノシランであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のサイズ剤。

4. 上記フィルム形成剤がポリエステル高分子、ポリウレタン、アクリル高分子、ビニル高分子またはこれらの対応する单量体の共高分子から選ば

れたものであることを特徴とする特許請求の範囲

第1項記載のサイズ剤。

5. 上記フィルム形成剤がポリウレタンであることを特徴とする特許請求の範囲第4項記載のサイズ剤。

6. 特許請求の範囲第1項記載のサイズ剤をガラス織維に適用することよりなるガラス織維のサイズ加工法。

7. 特許請求の範囲第1項記載のサイズ剤によりサイズ加工したガラス織維。

8. サイズ加工ガラス織維による重合体製品強化において、特許請求の範囲第7項記載のサイズ加工ガラス織維を強化剤として使用することを特徴とする改良法。

9. 特許請求の範囲第7項記載のサイズ加工ガラス織維により強化した重合体製品。

10. 重合体生成物がポリアミドであることを

特許とする特許請求の範囲第9項記載の製品。

3 発明の詳細な説明

本発明は常用の成分以外に低分子量の、水分散性または水溶性で開始基団に架橋剤として作用する遮蔽 (blocked またはmasked) ポリイソシアネートをも含有するガラス繊維用の水性サイズ剤 (sizing agent) に関するものである。本発明または、上記サイズ剤によりサイズ加工した (sized) ガラス繊維に、およびそれから得られる複合ガラス繊維材料に関するものである。

切断糸 (cut strand) 状の、粗糸 (truing) 状のまたは織物 (woven fabric) 状のガラス繊維を用いて有機重合体を強化することは公知である。E およびイガラスの繊維はこの目的に広く用いられる。C、D、R または S のような特殊な型のガラスもこの目的に用い

られる。本件の複合系に用いる合成重合体成分には成形品を製造し得る各種の有機重合体、たとえば公知のデュロマー (durometer)、サーモプラスチック (thermoplastic) およびエラストマー (elastomer) がある。

重合体基質 (polymer matrix) 中で良好な強化効果を得るためには、ガラス繊維を好ましくは成形中に細繊維化の過程で、重合体と相容性でかつガラス繊維との接着性を改良するようなサイズ剤を用いてサイズ加工する。本件ガラス繊維強化重合体製品の特性は繊維と基質との間の境界層の特性により大幅な影響を受ける。

繊維と基質との間に結合を生じさせるというサイズ剤の主要な機能のほかにも、サイズ剤はどの過程においてもガラス繊維の製造や加工を容易にするのに役立たなければならない。このことは、サイズ剤が必要な有益な影響、たとえばケータ

(cake) の排出 (discharge) および蓄積 (charging) 時のガラスの摩擦と破断とに對する保護の働きをし、また、ガラス繊維系の結合力、剛性および強度のようなガラス製品製造上重要な要素に明確に影響を与えるなければならない。

本件サイズ剤は一般に水溶性または水性分散液であつて、その量的に主要な部分は 1 種または 2 種以上のフィルム形成剤、1 種または 2 種以上の結合剤および任意に他の添加剤たとえば潤滑剤、潤滑剤または帯電防止剤からなる (レーヴエンシュタイン (Loewenstein) 著: *The Manufacturing Technology of Continuous Glass Fibres*, Elsevier Scientific Publishing Corp., Amsterdam, London, New York, 1973 を参照)。

下記はフィルム形成性重合体の例である: ポリ

エステル重合、ポリウレタン、アクリル重合体、ビニル重合体、これらの重合体の混合物および対応する単量体の共重合体。本件サイズ剤は単独の化合物または 2 種以上の化合物の混合物を 1 乃至 1.5 重量% 含有する。

適当な結合剤、たとえば公知のシラン結合剤は本件サイズ剤中で、単独または相互の混合物として、0.1 乃至 1.5 重量% の量で用いる。

サイズ加工繊維の製造に用いるサイズ剤は一般的に 8.0 乃至 9.5% の水分含量を有し、ガラス繊維に公知の手法で、すなわち、スプレイ装置またはローラー系のような適当な装置を用い、紡糸ダイ (spinning die) で高速で細繊維化したのち、繊維が固化した直後に使用する。サイズ加工した覆つたガラス繊維は 9.0 乃至 15.0°C の温度で乾燥する。乾燥とは水および他の揮発性成分の除去のみでなく、たとえばサイズ剤成分の固化

を意味する。本件サイズ剤は乾燥完了後にはじめて最終的な被覆化合物に転化する。本件サイズ剤は一般には、ガラス繊維の約0.1乃至2.0、好ましくは0.4乃至1.2重量% (無水状態基準) を使用する。

繊維に固定された結合剤が強化された重合体基材と直接接触しているというのは広く行きわたつた考え方である。しかし、このモデルは幾つかの繊維の一面を表わすのみであつて、たとえば、フィルム形成剤が量的に最も優勢というにはほど遠く、大部分が結合剤を含む繊維をとりかこんでいるという事実を見落としている。したがつて、結合剤成分により得られた繊維と基質との間の結合の強度はこの「障壁層 (barrier layer)」により被覆される。

この「障壁層」が熱分解または基質への物理的溶解もしくは、ガラス繊維が基質と合体している

ときには、化学反応により、どの程度まで被覆されるかは個々のサイズ系 (sizing system) に、また、高分子基質により定まる。さらに、最高の有効性を示すためには、結合剤のみでなく、サイズ剤全体が繊維の重合体基質への定着に寄与することが望ましい。

強化のためにガラス繊維を埋込む成形樹脂基質の結合特性を改良し、かつ、特にポリアミド成形品中のガラス繊維の強化効果を改良するよう望ましい方向に繊維の生産性および加工性を変えて行くことができるガラス繊維用サイズ剤を提供することが本発明の目標の一つである。

本発明は、低分子量の遮蔽ポリシアネットを基本物質とする水分触性または水溶性の架橋剤を、上記公知の他のサイズ剤にこの物質をサイズ剤中0.1乃至5.0重量%の割合で、本発明の配製に従つて添加することにより用いることを特徴とする

新規サイズ剤の製法を示す。好ましい割合はサイズ剤中0.5乃至3.0重量%である。

本発明配製の系に特に適した結合剤は、たとえばレーゲンシンチャインの上掲書に記述されたようないソシアネット類である。

この型の特に好ましい結合剤の一つはガンマ-アミノブロビル-トリエトキシシランである。この物質は低濃度で用いるのみでガラス繊維と他の数多くの重合体製品との間に有用な結合を作り、したがつて費用効率が高いのである。結合剤の他の例にはN-ペーテー【アミノエチル】-ガンマ-アミノブロビル-トリメトキシシラン、ガンマ-クレイドブロビル-トリエトキシシラン、ペーテー【3,4-エボキシシクロヘキシル】-エチル-カーメトキシトリメトキシシラン、ガンマ-グリシドロキシプロビル-トリメトキシシラン、ガンマ-メタクリリオキシプロビル-トリメトキ

シランおよびビニル-トリメトキシシランが含まれる。

本発明に従つて用いられる水溶性または水分触性遮蔽イソシアネットは公知物質である (DE-OS第2,456,409号およびDE-OS第2,853,937号を参照)。これらは公知の手法で、水溶性でも水分触性でもなく、かつそのイソシアネット基の5.0乃至9.48%、好ましくは7.5乃至9.0%がイソシアネット遮蔽剤によつて遮蔽されている有機ポリイソシアネットを少くとも1個のイソシアネット反応性基と少くとも1個の反応性基を少くとも1個の共形生成物を水分触性または水溶性にするような親水性とを含有する化合物と反応させることにより得られる。

別法として、上記遮蔽ポリイソシアネットは公知の手法で、イソシアネット遮蔽剤をそのイソシアネット基の0.2乃至5.0%、好ましくは1.0

乃至 25% が少くとも 1 個のイソシアネート反応基と少くとも 1 個の反応生成物を水分散性または水溶性にするような親水性基とを含有する化合物と反応している有機ポリイソシアネートと反応させることによっても製造し得る。

多様な有機ポリイソシアネートが本発明記載の製法に適している。800 以下の分子量を有し、脂肪族的におよび／または脂環的に結合したイソシアネート基を含有する二乃至四官能性ポリイソシアネートを使用するのが好ましい。本発明の記載に従つて用いる特に好ましいポリイソシアネートは任意にその高級同族体と混合したトリス-（イソシアネートヘキシル）- ピクレートよりも、たとえば DE-O-S 第 2,3,0 & 0,1,5 号の記載に従つて製造されるようなものである。その他の本発明の記載に従つて使用し得る特に適當なポリイソシアネートには 1-イソシアネート-3,3,5

-トリメチル-5-イソシアネートメチルシクロヘキサン、該物質と当量以下の低分子量ポリオールとの反応生成物、イソシアヌール環形酸法（isocyanurate formation）により得られる該物質の三量体およびウレタジオニン構造を示す該物質の二量体が含まれる。

これらの好ましいポリイソシアネート以外にも、他の各種の脂肪族、脂環族、芳香族置換脂肪族（araliphatic）、芳香族または異噸環のポリイソシアネート、たとえばジ-フケン（*W. Sieskien*）により *Liebigs Annalen der Chemie* 562, 72 乃至 136 ページに記載されたようなものが本発明の目的のために使用し得る。

上に例示したポリイソシアネートは通常ポリイソシアネートの形で本発明の目的に使用する。適當な遮蔽剤には特に、好ましくは 1 個のイソシア

ネート反応性基を有し、50℃以上、好ましくは 60 乃至 100℃の熱度で有機イソシアネートとの付加反応を経て、100 乃至 250℃、好ましくは 140 乃至 200℃の熱度で分解して遮蔽剤を放出し出発化合物に戻る付加生成物を形成するような化合物が含まれる。この型の適當な遮蔽剤には、たとえば DE-O-S 第 2,4,5,6,4,6,9 号および DE-O-S 第 2,8,5,3,9,3,7 号に遮蔽剤として使用された化合物が含まれるが前アルコールたとえばメタノール、エタノール、ブタノール、ヘキサノールまたは 2-エチルヘキサン-1-オールも使用し得る。4-カブロラクタム、メチルエチルケトンオキシムおよびフェノールを本発明の目的のために使用することは特に好ましい。

本発明の記載によりポリイソシアネートを改質して親水性にすることもできる。例示したポリイソシアネートの親水性改質に用いる化合物は構造

上イオン性であつても非イオン性であつてもよく、イオン性化合物と非イオン性化合物との混合物もこの目的に使用し得る。

本発明の記載に従つて用いられる少なくとも 1 個のイソシアネート反応性水素原子と少なくとも 1 個の親水性基とを有する化合物は、たとえばポリアミノスルファン酸および／または分子量範囲 500 乃至 5000 のモノヒドロキシポリアルキレンオキシドであろう。

本発明記載のサイズ剤およびサイズ加工ガラス繊維の利点は添加した遮蔽ポリイソシアネートの個々の性質に帰せられるであろう。

遮蔽ポリイソシアネートが分解して出発物質のイソシアネートに復元する温度は広い範囲で制御することができる、2 つの主要な選択の余地がある。もし、主要な目標がサイズ加工したガラス繊維の直接的な性質たとえば強度（*wt%*）

strength)、化学耐性、吸水性、結合強度または剛性などに影響を与えることであるならば、ガラス繊維が乾燥するような範囲(90乃至150°C)内の復元温度を選択するのが適当である。このときには、架橋反応はサイズ剤の成分間でしか起らな。

上述のポリイソシアネートをサイズ剤中に用いることのいま一つの大きな利点はイソシアネートへの復元温度を150°C以上の範囲に拘束し、ガラス繊維の乾燥後にも過度ポリイソシアネートをそのまま繊維上に保ち、潜在的な架橋剤として留まるようにすることの可能性にある。もし、このサイズ加工ガラス繊維をついで複合材との複合材料に組み込み、この複合材料の製造または加工中に加熱して過度ポリイソシアネートが分解してその成分になる温度以上に昇温されれば、ガラス繊維と基材との間の境界層で直接に開放された

反応性基が繊維による強化に必要な繊維と複合体との間の結合を助けるのである。

本発明とその利点の詳細を下記実用的具体例を利用して、より詳細な説明する。下記実用例は本発明の特長に富ましい具体例に限るものである。

都合より百分率に使用した数字はこれと異なる指示がなければ固体分含量を基準にした重量部および重量百分率である。

実用例 1

(a) 本発明記載のサイズ剤の組成

| | | |
|-------------------|------|-----|
| ポリウレタンフィルム形成剤 | 5.0 | 重量% |
| ア-アミノプロピルトリエトキシシン | 0.5 | 重量% |
| ポリイソシアネート分散液 A | 1.2 | 重量% |
| 調滑剤 | 0.56 | 重量% |
| 水 | 100 | 以下 |

(b) ポリイソシアネート分散液 A の製造

1. 1.08kg の分子量 2000 のブタノールで開始した硬化エチレンポリエーテル(5540H 当量)を 90°C で培養し、

1.5. 1.8kg のヘキサメチレンジイソシアネートビウレット(8306イソシアネート当量)(イソシアネート含有量: 22.98%)を添加し、この混合物を 90°C で 3 時間搅拌し(イソシアネート含有量: 計算値 12.04%、実測値 12.31%)、

6.74kg のメチルエカルケトンオキシム(77.470H 当量)を、おだやかに冷却して温度が 90°C に保たれるような速度で 1 時間以内に添加する。この添加ののち、反応混合物を 90°C で 1 時間搅拌して 60°C に冷却し、77.01kg の水を添加する。低粘度の乳剤分散液が得られる。

固体分含量: 3.00%

遮蔽 NCO: 2.96% (溶液を基準として)

720°C : 3.76P.

(c) サイズ剤の製造

必要な水の大部分を液体容器に入れ、搅拌しながら結合剤を添加する。ついでフィルム形成剤、調滑剤およびポリイソシアネート分散剤を一定速度で搅拌しながら次々と添加する。残りの水を添加したのち、酢酸を用いて、このサイズ剤の pH を約 5.5 に調節する。

(d) 本発明の記載に従つてサイズ加工したガラス繊維の強化効果の試験

上記のようなサイズ加工し、130°C で 9 時間乾燥したガラス繊維(8ガラス)を切断し、それぞれ直径: 1μ の基本繊維 800 本よりなる長さ 6m の糸にし、この切断した糸を双軸押出し機(double shaft extruder)でポリア

ミド (ドウルタン (Durlan) B 31 P 、
バイエル (Bayat AG)) に、ガラス繊維強
化ポリアミド中のガラス含有量が 3.0 % になるよ
うに割合で混入する。この材料の試験片を押出し
成型で製造し、試料の機械的特性を併記した標準
試験法に従つて試験する：

衝撃強度 DIN 53 453 7.06 KJ/m

曲げ強度 DIN 53 452 2.92 MPa

実施例 2

ポリシシアート分散液 A の含有量が 0.5 重量 % に
過ぎないことを除いては実施例 1 と同様にしてサ
イズメートを調製する。サイズメートの製造、サイズ附加
工工程等および本発明記載のガラス繊維のポリア
ミド中ににおける強化効果の試験は実施例中に記載
したものと同様にして行なう。下記の機械的特性
が結果として得られる。

衝撃強度 DIN 53 453 6.67 KJ/m

曲げ強度 DIN 53 452 2.87 MPa

実施例 3

下記の変更を加えて実施例 1 を繰り返す：乾
燥を 2 段階に分けて行なう。最初は 130 °C で 6
時間、つぎに 150 °C で 4 時間。試験により下記
の結果が得られる。

衝撃強度 DIN 53 453 6.7.8 KJ/m

曲げ強度 DIN 53 452 2.92 MPa

比較例 4

実施例 1 乃至 3 で調製したポリシシアート
分散液 A を省略して本発明記載のものでないサイ
ズメートを得る。ガラス繊維をこのサイズメートで実施例 1
および 2 と同様に処理し試験する。

衝撃強度 DIN 53 453 6.3.9 KJ/m

曲げ強度 DIN 53 452 2.7.9 MPa

比較例 5

切断系 (長さ 4 mm) の形状の通常の市販 E ガラ

スを 3.0 % 使用して強化したポリアミド 6 (ドウ
ルタン B 31 P) の試験片で下記の結果が得られ
る：

衝撃強度 DIN 53 453 6.2.1 KJ/m

曲げ強度 DIN 53 452 2.51 MPa

実施例 1 乃至 5 の結果は本発明記載のガラス繊
維およびサイズメートの優れた性質を確認するものである。

下記実施例 6 および 7 はその他の本発明記載の
サイズメートについて記述するものである。

実施例 6

製法は実施例 1 のものと同様、ただ、1.2 重量
% のポリシシアート分散液 B を分散液 A のか
わりに用いた。

ポリシシアート分散液 B の製造

1.000 g (1.058 5 イシシアート当量) の

ヘキサメチレンジイソシアートピクレット

(NCO 含有量 2.298 %) を 90 °C の反応

容器に入れ、

1.030 g (0.115 モル) のカブロラクタムを
1 時間に内に添加し、ついで、この反応混合
物を 90 °C で 1 時間搅拌する。(イシシアート
含有量：計算値： 2.47 % 、実測値：
2.44 %)

この反応混合物を 40 °C に冷却し、

1.73 g の 2 - (2 - アミノエチル) - アミノエ
タンスルファン酸ナトリウム塩 (1.821 当
量) を

7.0 6 g の水に溶解した溶液を添加し、この反応
混合物を 60 °C で 1 時間搅拌する。この混合
物を

6.7.4 g の水で希釈する。

低粘度の不透明な分散液が得られる。

固体分含量： 3.00 %

遮蔽 NCO : 3.60 % (分散液を基準にして)

50, 含量: 0.67% (溶被を基準にして)

920°C : 900°C.

下記の試験結果が得られる。

衝撃強度: DIN 53 453 7.0.3 KJ/m²

曲げ強度: DIN 53 452 2.81 MPa

実施例 7

製法は実施例1のものと同様、ただ、1.2重量%のポリイソシアネート分散液Cを分散液Aのかわりに用いた。

ポリイソシアネート分散液Cの製造

891.4 g のヘキサメチレンジイソシアネートビウレット (51.2イソシアネート当量) (イ

ソシアネート含量: 24.12%) と

170.8 g のブタノールで開始した液化エチレンポリエーテル (分子量200 (0.850 H当量)) とをともに100°Cで3時間混拌し、

401.6 g (427.0 H当量) の蒸留エーテル

を30分以内に滴加し、この反応混合物を

90°Cで1時間混拌する。ついで、これを

7000 g の水に分散させる。

低粘度の乳液分散液が得られる。

固体分含量: 33.0%

遮蔽NCO: 17.9% (溶被を基準にして)

サイズ加工したガラス繊維は強化に用いて下記の性質を与える。

衝撃強度: DIN 53 453 6.9.5 KJ/m²

曲げ強度: DIN 53 452 2.87 MPa

これらの実施例は本発明記載のガラス繊維およびサイズ剤の有益な性質をも示す。

本明細書および実施例は本発明を説明するものであるが限定するものではなく、発明の精神および技術範囲内の他の具体例は当業者にとつて自明のものであると理解されるべきである。

United States Patent [19]

Tiburtius et al.

[11] Patent Number: 4,659,753
[45] Date of Patent: Apr. 21, 1987

[54] SIZING AGENT FOR GLASS FIBERS

[75] Inventors: Christoph Tiburtius; Anna Marx; Hans-Ulrich Buschhaus, all of Cologne; Kurt Findeisen, Odenthal, all of Fed. Rep. of Germany

[73] Assignee: Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen, Fed. Rep. of Germany

[21] Appl. No.: 658,340

[22] Filed: Oct. 5, 1984

[30] Foreign Application Priority Data

Oct. 11, 1983 [DE] Fed. Rep. of Germany 3336845

[51] Int. Cl. C08K 9/00

[52] U.S. Cl. 523/209; 524/494;

524/560; 524/604; 524/605; 428/378

[58] Field of Search 523/501, 209; 428/378, 428/391; 524/604, 605, 591, 494, 560

[56] References Cited

U.S. PATENT DOCUMENTS

| | | | | |
|-----------|---------|-------------------|-------|---------|
| 3,803,069 | 4/1974 | McWilliams et al. | | 524/591 |
| 3,837,892 | 9/1974 | Marzocchi | | 428/378 |
| 4,255,317 | 3/1981 | Coakley et al. | | 428/391 |
| 4,301,052 | 11/1981 | Pollman | | 428/378 |
| 4,395,444 | 7/1983 | Das et al. | | 524/560 |

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

1494891 2/1970 Fed. Rep. of Germany
57-209856 12/1982 Japan .

OTHER PUBLICATIONS

Chemical Abstracts, Ban 98, Nr. 26, Jun. 1983, Seite 307, Nr. 220697w, Columbus, Ohio, US; & JP—A—57 209 856 (Unitika Ltd.) 23.12. 1982.

Chemical Abstracts, Band 98, Nr. 10, 7. März 1983, Seite 38, Nr. 73309r, Columbus, Ohio, US; & RO—A—66854 (Nicola, Grigore) 30.11.1979.

Primary Examiner—Lewis T. Jacobs
Attorney, Agent, or Firm—Sprung, Horn, Kramer & Woods

[57] ABSTRACT

In an aqueous sizing agent for glass fibers, comprising a bonding agent, a film-former and, optionally, a lubricant, wetting agent and/or other conventional additive, the improvement which comprises including therein a masked polyisocyanate which is water-soluble or dispersible. The sized glass fibers are especially useful in reinforcing polymeric products such as polyamides, giving improved physical properties.

11 Claims, No Drawings

SIZING AGENT FOR GLASS FIBERS

This invention relates to aqueous sizing agents for glass fibers, containing, in addition to the conventional constituents, low molecular weight, blocked (masked) polyisocyanates which are dispersible or soluble in water and act as cross-linking agents after a heat treatment. The present invention also relates to glass fibers which have been sized with these agents and to composite glass fiber materials obtained therefrom.

It is known to reinforce organic polymers with glass fibers in the form of cut strands, rovings or woven fabrics. Fibers of E and A glass are widely used for this purpose. Specialized types, such as C, D, R or S glass, are also used for this purpose. The synthetic polymer component used in the composite systems may be various organic polymers from which molded products may be produced, e.g. the known duromers, thermoplasts and elastomers.

In order to obtain a good reinforcing effect in the polymer matrix, the glass fibers are sized, preferably while they are being shaped during the fiber attenuation process, using a size which is compatible with the polymer and improves the adherence of the glass fibers. The properties of the glass fiber-reinforced polymer products are influenced to a great extent by the properties of the boundary layer between fiber and matrix.

Apart from the main function of the size, of providing a bond between the fiber and the matrix, it should also serve to facilitate the production and processing of the glass fibers at every stage. This means that it should exert the necessary advantageous influence, for example, on cake discharge and charging, provide protection against friction and fracture of the glass and positively influence factors which are important for manufacturing the glass product, such as bonding, rigidity and hardness of the fiber strand.

The size is generally an aqueous solution or dispersion the quantitatively major proportion of which consists of one or more film-formers, one or more bonding agents and, optionally, other additives, such as lubricants, wetting agents or antistatic agents (see K. L. Loewenstein: *The Manufacturing Technology of Continuous Glass Fibres*, Elsevier Scientific Publishing Corp, Amsterdam, London, New York, 1973).

The following are examples of film-forming polymers: polyester polymers, polyurethanes, acrylic polymers, vinyl polymers, mixtures of such polymers and copolymers of the corresponding monomers, and the size containing from 1 to 15%, by weight, of a single compound or of a mixture of two or more compounds.

Suitable bonding agents are, for example, the known silane bonding agents, used singly or in combination with each other and in quantities of from 0.1 to 1.5%, by weight, in the sizing agent.

The sizing agents used for preparing the sized glass fibers generally have a water content of from about 80 to 95% and are applied to the glass filaments in known manner, i.e. by means of suitable devices, such as spray devices or roller systems, as soon as the filaments have solidified after the attenuation thereof at high speed from the spinning dies. The sized, moist glass fibers are dried at temperatures of from 90° to 150° C. Drying means not only removal of water and other volatile constituents, but also, for example, solidification of the size components. Only after drying has been completed is the size converted into the final coating compound.

The size is generally applied in about 0.1 to 2.0, preferably about 0.4 to 1.2% by weight (on a water-free basis) of the glass fiber.

It is a widely held notion that the bonding agent anchored to the fibers is in direct contact with the reinforced polymer matrix. This model, however, represents only one of several aspects and fails to take account, for example, of the fact that the film-formers are quantitatively by far the most predominant constituent and for the most part surround the fibers, including the bonding agent. The strength of the bond between fiber and matrix provided by the bonding agent component is therefore reduced by this "barrier layer".

It depends on the particular sizing system, as well as 15 on the polymer matrix to what extent this "barrier layer" is broken down, either by thermal degradation or physical solution in the matrix or chemical reaction when the glass fibers are incorporated in the matrix. For optimum effectiveness moreover, it is desirable that the 20 whole size and not only the bonding agent should participate in anchoring the fibers to the polymer matrix.

It is an object of the present invention to provide glass fiber sizes which are particularly capable of influencing the production and processability of the fibers in the desired direction, of improving the bonding characteristics of a formed resin matrix in which the glass fibers are embedded for reinforcement and, in particular, of improving the reinforcing effect of glass fibers in molded polyamide products.

The present invention shows a way to new sizing agents, characterized in that water-dispersible or soluble cross-linking agents based on low molecular weight masked polyisocyanates are used by adding these substances in accordance with the present invention to the known type of sizing agent described above in proportions of from 0.1 to 5.0%, by weight, in the sizing agent. Preferred proportions are from 0.5 to 3.0%, by weight, in the sizing agent.

Particularly suitable bonding agents for the system according to the present invention are the aminosilanes as described, for example, in K. L. Loewenstein loc cit.

One particularly preferred bonding agent of this type is gamma-aminopropyl-triethoxysilane since this produces a useful bond between glass fibers and many different polymer products when used at only low, and therefore cost effective, concentrations. Other examples of bonding agents include N-beta-(aminoethyl)-gamma-aminopropyl-trimethoxysilane, gamma-ureidopropyl-triethoxysilane, beta-(3,4-epoxycyclohexyl)-ethyl-trimethoxysilane, gamma-glycidoxypropyl-trimethoxysilane, gamma-methacryloxypropyl-trimethoxysilane and vinyl-trimethoxysilane.

The water-dispersible or -dispersible, blocked isocyanates used according to the present invention are known (see DE-OS No. 2,456,461 and DE-OS No. 2,853,937). They are prepared in known manner by the reaction of an organic polyisocyanate which is neither soluble nor dispersible in water and in which from 50 to 99.8%, preferably from 75 to 90%, of the isocyanate groups are blocked with an isocyanate blocking agent, with a compound containing at least one isocyanate-reactive group and at least one hydrophilic group which renders the reaction product dispersible or soluble in water.

Alternatively, the aforesaid blocked polyisocyanates may be prepared in known manner by the reaction of blocking agents for isocyanate groups with organic polyisocyanates in which from 0.2 to 50%, preferably

from 10 to 25%, of the isocyanate groups have been reacted with a compound containing at least one isocyanate-reactive group and at least one hydrophilic group which renders the reaction product dispersible or soluble in water.

Various organic polyisocyanates are suitable for the process according to the present invention. It is preferred to use di- to tetra functional polyisocyanates having a molecular weight below 800 and containing aliphatically and/or cycloaliphatically-bound isocyanate groups. Particularly preferred polyisocyanates for use according to the present invention consist of tris(isocyanatoethyl)-biuret optionally mixed with higher homologues, thereof as prepared, for example, according to DE-OS No. 2,308,015. Other particularly suitable polyisocyanates which may be used according to the present invention include 1-isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexane, reaction products thereof with sub-equivalent quantities of low molecular weight polyols, trimers thereof obtained by isocyanato-forms anion and dimers thereof exhibiting urethane structures.

Apart from these preferred polyisocyanates, various other aliphatic, cycloaliphatic, aliphatic, aromatic or heterocyclic polyisocyanates, such as those described, for example, by W. Sieffen in Liebigs Annalen der Chemie 562, pages 72 to 136 may be used for the purposes of the present invention.

The polyisocyanates exemplified above are used in the form of blocked polyisocyanates for the purposes of the present invention. Suitable blocking agents include in particular compounds which preferably have one isocyanate-reactive group and enter into an addition reaction with organic isocyanates at temperatures above 50° C., preferably from 60° to 100° C., to form addition products which decompose at temperatures of from 100° to 250° C., preferably from 140° to 200° C., to release the blocking agent and revert to the starting components. Suitable blocking agents of this type include, for example, the compounds used as blocking agents in DE-OS No. 2,456,469 and DE-OS No. 2,853,937, but primary alcohols, such as methanol, ethanol, butanol, hexanol or 2-ethylhexan-1-ol, may also be used. It is particularly preferred to use ϵ -caprolactam, methyl ethyl ketone oxime and phenol for the purposes of the present invention.

According to the present invention, the polyisocyanates may also be modified to render them hydrophilic. The compounds used for the hydrophilic modification of the exemplified polyisocyanates may be either ionic or non-ionic in structure, and combinations of ionic and non-ionic compounds may also be used for this purpose.

The compounds containing at least one isocyanate-reactive hydrogen atom and at least one hydrophilic group used according to the present invention may be, for example, polyaminosulfonic acids and/or mono-hydroxy polyalkylene oxides within the molecular weight range of from 500 to 5000.

The advantages of the sizes according to the present invention and sized glass fibers may be attributed to the particular nature of the blocked polyisocyanates added.

Since the temperature at which the blocked polyisocyanates split up to revert to the starting isocyanates may be controlled over a wide range, there are two main choices open. If the main object is to influence the immediate properties of the sized glass fibers, such as wet strength, chemical resistance, water absorption, bond strength or rigidity, it will be suitable to choose

reversion temperatures lying in the range at which the glass fibers dry (from 90° to 150° C.). Cross-linking reactions then occur only between the components of the size.

Another major advantage of using the above-mentioned polyisocyanates in the sizing agent resides in the possibility of adjusting the temperature for reversion to the isocyanate in the region above 150° C., so that the masked polyisocyanates are preserved as such on the glass fibers after drying of the fibers and remain available as potential cross-linking agents. If the sized glass fibers are then made up into a composite material with a polymer matrix and the heating during production or processing of this composite material raises the temperature above the temperature at which the mask polyisocyanates split into the components thereof, reactive groups released directly at the boundary layer between glass fiber and matrix assist the bonding of the fibers to the polymer which is required to be reinforced by the fibers.

The present invention and advantageous details thereof will now be described in more detail with the aid of the following examples of practical embodiment. These examples given relate to particularly preferred embodiments of the present invention.

Figures given for parts and percentages are parts and percentages, by weight, based on solids content, unless otherwise indicated.

EXAMPLE 1

(a)

Composition of the sizing agent according to the present invention

Polyurethane film-former: 5.0%, by weight
 γ -aminopropyltriethoxysilane: 0.5%, by weight
 Polyisocyanate dispersion A: 1.2%, by weight
 Lubricant: 0.56%, by weight
 Water: up to 100.

(b)

Preparation of polyisocyanate dispersion A

11.08 kg of an ethylene oxide polyether started on butanol, molecular weight 2000, (5.54 OH equiv.) are melted at 90° C., and
 15.18 kg of a hexamethylene diisocyanate biuret (83.06 isocyanate equiv.) (isocyanate content: 22.98%) are added and the mixture is stirred for 3 hours at 90° C. (isocyanate content calculated: 12.40%), observed 12.31%.

6.74 kg of methyl ethyl ketone oxime (77.47 OH equiv.) are added within 1 hour at such a rate that the temperature is maintained at 90° C. with moderate cooling. After this addition, the reaction mixture is stirred for 1 hour at 90° C. and cooled to 60° C., and 77.00 kg of water are added. A low viscosity, milky dispersion is obtained.
 solids content: 30.0%
 Blocked NCO: 2.96% (based on solution)
 $n_{20}^{\circ} C$: 37 cP.

(c)

Preparation of the sizing agent

Most of the water required is introduced into a mixing vessel and the bonding agent is added with stirring. The film-former, lubricant and polyisocyanate dispersion are then added one after the other with constant

stirring. After addition of the remaining water, the pH of the size is adjusted to about 5.5 using acetic acid.

(d)

Testing the reinforcing effect of glass fibers which have been sized according to the present invention

The glass fibers (E glass) sized as described above and dried at 130° C. for 9 hours are cut into strands 6 mm in length each consisting of 800 individual threads having a diameter of 11 μ and the cut strands are incorporated in Polyamide 6 (Durethan B 31 F, Bayer AG) in a double shaft extruder, the glass content in the glass fibre-reinforced polyamide amounting to 30%. Test samples of this material are prepared on an injection molding machine and the mechanical properties of the samples are tested according to the standard regulations mentioned:

Impact strength: DIN 53 453; 70.6 kJ/m².

Flexural strength: DIN 53 452; 292 MPa.

EXAMPLE 2

A sizing agent is prepared as in Example 1, except that it contains only 0.8%, by weight, of polyisocyanate dispersion A. Preparation of the size, the sizing process, etc., and testing of the glass fibers according to the present invention for reinforcing effect in the polyamide 15 are carried out as described in Example 1. The following mechanical properties result:

Impact strength: DIN 53 453; 66.7 kJ/m².

Flexural strength: DIN 53 452; 287 MPa.

EXAMPLE 3

Example 1 is repeated with the following alteration: Drying is carried out in two stages, first at 130° C. for 6 hours, then at 150° C. for 4 hours. The tests produce the following results:

Impact strength: DIN 53 453; 67.6 kJ/m².

Flexural strength: DIN 53 452; 292 MPa.

EXAMPLE 4

(Comparison)

A sizing agent not according to the present invention is obtained by omitting the polyisocyanate dispersion A added in Examples 1 to 3. Glass fibers are again treated with this sizing agent as in Examples 1 and 2 and tested.

Impact strength: DIN 53 453; 63.9 kJ/m².

Flexural strength: DIN 53 452; 279 MPa.

EXAMPLE 5

(Comparison)

The following results are obtained on test samples of Polyamide 6 (urethane B 31 F), which has been reinforced with 30% of ordinary commercial E glass in the 55 form of cut strands (length 6 mm):

Impact strength: DIN 53 453; 62.1 kJ/m².

Flexural strength: DIN 53 452; 251 MPa.

The results of Examples 1 to 5 confirm the superiority of the glass fibers and sizing agents according to the 60 present invention.

The following Examples 6 and 7 describe further sizing agents according to the present invention.

EXAMPLE 6

The procedure is the same as in Example 1, except that 1.2%, by weight, of polyisocyanate dispersion B is used instead of dispersion A.

Preparation of polyisocyanate dispersion B

19.90 kg (108.88 isocyanate equiv.) of a hexamethylene diisocyanate biuret (NCO content 22.98%) are introduced into the reaction vessel at 90° C. and 10.30 kg (91.15 mol) of caprolactam are added within 1 hour and the reaction mixture is then stirred for 1 hour at 90° C. (isocyanate content calculated: 2.47%, observed: 2.44%). The reaction mixture is cooled to 60° C., and a solution of 1.73 kg of the sodium salt of 2-(2-aminophenyl)-aminobenzoic acid (18.21 equiv.) in

7.06 kg of water is added and the reaction mixture is stirred for 1 hour at 60° C. The mixture is diluted with 15 67.44 kg of water.

A low viscosity, opaque dispersion is obtained.

Solids content: 30.0%.

Blocked NCO: 3.60% (based on solution).

SO₃ content: 0.67% (based on solution).

20° C.: 90 cP.

The following test values are obtained:

Impact strength: DIN 53 453; 70.3 kJ/m².

Flexural strength: DIN 53 452; 291 MPa.

EXAMPLE 7

The procedure is the same as in Example 1, except that 1.2%, by weight, of polyisocyanate dispersion C is used instead of dispersion A.

Preparation of polyisocyanate dispersion C

891.4 g of a hexamethylene diisocyanate biuret (5.12 isocyanate equiv.) (isocyanate content: 24.14%) and 1708 g of an ethylene oxide polyether started on butanol (molecular weight 2000 (0.85 OH equiv.) are stirred together at 100° C. for 3 hours,

40 401.6 g (4.27 OH equiv.) of distilled phenol are added within 30 minutes, and the reaction mixture is stirred for 1 hour at 90° C. It is then dispersed with 7000 g of water.

A low viscosity, milky dispersion is obtained.

Solids content: 30.0%.

Blocked NCO: 1.79% (based on solution).

The sized glass fibers produce the following properties by reinforcement:

Impact strength: DIN 53 453; 69.5 kJ/m².

Flexural strength: DIN 53 452; 287 MPa.

These examples also demonstrate the advantageous properties of the glass fibers and sizing agents according to the present invention.

50 It will be understood that the specification and examples are illustrative but not limitative of the present invention and that other embodiments within the spirit and scope of the invention will suggest themselves to those skilled in the art.

We claim:

1. In an aqueous sizing agent for glass fibers comprising

- (a) a film-forming polymer,
- (b) a silane or siloxane bonding agent, and
- (c) optionally a lubricant, wetting agent and/or other conventional additives,

the improvement which comprises including therein as a cross-linking agent a water-soluble or water-dispersible blocked polyisocyanate and blocked polyisocyanate being prepared from tris-(isocyanatoethyl)-biuret optionally mixed with higher homologues thereof.

2. A sizing agent according to claim 1 wherein the water-soluble or water-dispersible blocked polyisocyanate

nate is selected from a blocked isocyanate prepared by the reaction of said biuret with an isocyanate blocking agent, wherein said blocking agent contains at least one isocyanate-reactive group and at least one hydrophilic group which renders the reaction product dispersible or soluble in water and a blocked isocyanate prepared by the reaction of blocking agents for isocyanate groups with said biuret in which from 0.2 to 50% of the isocyanate groups have been reacted with a compound containing at least one isocyanate-reactive group and at least one hydrophilic group which renders the reaction product dispersible or soluble in water.

3. A sizing agent according to claim 1 wherein the blocked polyisocyanate is present in proportions of from 0.1 to 3% by weight.

4. A sizing agent according to claim 1, wherein the bonding agent is aminosilane.

5. A sizing agent according to claim 1, wherein the film-forming polymer is selected from a polyester polymer, a polyurethane, a vinyl polymer, and mixtures thereof.

6. A sizing agent according to claim 5, wherein the film-forming polymer is a polyurethane.

7. A process for sizing glass fibers, comprising applying to the glass fibers a size according to claim 1.

8. Glass fibers sized with a size according to claim 1.

9. In the reinforcement of a polymeric product with

sized glass fiber, the improvement which comprises

employing as the reinforcement sized glass fibers, ac-

cording to claim 8.

10. A polymeric product reinforced with sized glass fibers according to claim 8.

11. A product according to claim 10, wherein the polymeric product is a polyamide.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65